

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: FURUKAWA, Koji et al      Conf.:  
Appl. No.: NEW      Group:  
Filed: August 29, 2003      Examiner:  
For: ANTIBACTERIAL POLYESTER RESIN  
COMPOSITION

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

August 29, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

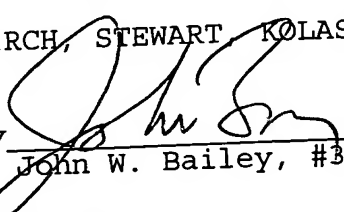
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2003-010080	January 17, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
John W. Bailey, #32,881

JWB/jaf  
2185-0705P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

FURUKAWA, Koji et al  
August 29, 2003  
Birch, Stewart, Wiersch & Birch, LLP.  
(703) 265-8000  
265-0765P  
1047

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 月 1 7 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 1 0 0 8 0  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 0 1 0 0 8 0 ]

出 願 人  
Applicant(s): 住化カラー株式会社

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 4 2 9 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 02230JP

【提出日】 平成15年 1月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/06

【発明の名称】 抗菌性ポリエステル樹脂組成物

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市森本1丁目35番地 住化カラー株式会社  
大阪工場内

【氏名】 古川 幸治

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市森本1丁目35番地 住化カラー株式会社  
大阪工場内

【氏名】 田村 典靖

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市森本1丁目35番地 住化カラー株式会社  
大阪工場内

【氏名】 瀬川 聡

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市森本1丁目35番地 住化カラー株式会社  
大阪工場内

【氏名】 浜田 澄郎

【特許出願人】

【識別番号】 591229440

【氏名又は名称】 住化カラー株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100073461

【弁理士】

【氏名又は名称】 松本 武彦

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006552

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9117984

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 抗菌性ポリエステル樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性ポリエステル樹脂に無機系抗菌剤を分散させてなる抗菌性ポリエステル樹脂組成物であって、

前記抗菌剤を分散させるビヒクルとして、数平均分子量 1 8 0 0 ～ 3 0 0 0 の低分子量熱可塑性ポリエステル樹脂を前記抗菌剤に対して 5 ～ 5 0 重量%含有する、

ことを特徴とする、抗菌性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】

前記無機系抗菌剤を 1 0 ～ 6 0 重量%含有するマスターバッチである、請求項 1 に記載の抗菌性ポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば抗菌性に優れたポリエステル繊維を得るのに有用な抗菌性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、ポリエステル樹脂は、優れた機械特性や化学特性を有することから、例えば、繊維、フィルム、成形品等の分野で汎用されているが、近年、消費者の価値観の多様性、衛生に対する意識の高まりに伴い、抗菌性をも備えたポリエステル樹脂製品が要望されている。

樹脂を抗菌化する方法としては、これまでから種々の方法が知られているが、中でも、粒子状の無機抗菌剤を樹脂に混合・分散させてなる抗菌性樹脂組成物を加工する方法が汎用的に用いられており、この場合、粒子状の抗菌剤を樹脂中に分散させる手法としては、抗菌剤を予め混練分散させたマスターバッチを樹脂で希釈する方法が一般的であった。無機抗菌剤を樹脂に混合・分散させてなる抗菌

性樹脂組成物としては、例えば、樹脂に特定の抗菌剤を複数組み合わせることを特徴とした抗菌性樹脂組成物が提案されている（特許文献1参照）。しかしながら、該抗菌性樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂においては抗菌剤の分散性に優れるものの、樹脂としてポリエステル樹脂を用いた場合の分散性は不十分なものであった。そのため、樹脂としてポリエステル樹脂を用いた場合には、粒子状の抗菌剤を樹脂に均一で良好な分散状態で分散させることが難しく、抗菌性能を効率よく発揮させることができないばかりか、例えば繊維用途においては、紡糸前の熔融原料をフィルターに通す際にフィルターが目詰まりを起こしやすくメンテナンスが煩雑になったり、紡糸時に糸切れを起こしたりするなど、加工性に問題を招くことがあった。

### 【0003】

#### 【特許文献1】

特開 2002-20632 号公報

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、分散性が良好で優れた加工性を保持しうる抗菌性ポリエステル樹脂組成物をマスターバッチもしくは樹脂材料として提供することを目的とする。

### 【0005】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、抗菌剤を分散させるビヒクルとして低分子量の熱可塑性ポリエステル樹脂を特定量配合することにより、無機系抗菌剤の分散性を著しく向上させることができることを見だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明にかかる抗菌性ポリエステル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂に無機系抗菌剤を分散させてなる抗菌性ポリエステル樹脂組成物であって、前記抗菌剤を分散させるビヒクルとして、数平均分子量 1800～3000 の低分子量熱可塑性ポリエステル樹脂を前記抗菌剤に対して 5～50 重量%含有する、ことを特徴とする。

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

本発明の抗菌性ポリエステル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂に粒子状の無機系抗菌剤を分散させてなる組成物であって、前記抗菌剤を分散させるためのビヒクル（展開媒体）として、数平均分子量1800～3000の低分子量熱可塑性ポリエステル樹脂を含有するものである。

本発明の抗菌性ポリエステル樹脂組成物は、抗菌性ポリエステル樹脂製品を得る際の樹脂材料であってもよいし、該樹脂材料を得る際のマスターバッチであってもよい。すなわち、本発明の組成物が、前記抗菌剤、前記ビヒクル、および必要に応じて後述する添加剤とからなる成分にベース樹脂である熱可塑性ポリエステル樹脂を少量配合した混合物を、混練分散して所望の形状に成形したものである場合、本発明の組成物はマスターバッチとなり、一方、本発明の組成物が、前記マスターバッチをベース樹脂である熱可塑性ポリエステル樹脂とともに加熱溶解させることにより希釈したものである場合、本発明の組成物は樹脂材料となる。

## 【0007】

本発明における前記無機系抗菌剤としては、特に制限はないが、例えば、i) 銀、銅、亜鉛および錫からなる群から選択される少なくとも1種の金属イオンをゼオライトに担持させてなる抗菌剤、ii) 銀イオンを含有するリン酸塩系化合物を有効成分としてなる抗菌剤、iii) 銀イオンを含有する溶解性ガラス粉末からなる抗菌剤等が挙げられる。前記i)の抗菌剤の具体例としては、例えば、特公昭63-28402号公報に記載された抗菌剤などが挙げられ、前記ii)の抗菌剤の具体例としては、例えば、特公平6-10126号公報に記載された抗菌剤などが挙げられ、前記iii)の抗菌剤の具体例としては、例えば、特開平3-124810号公報に記載された抗菌剤などが挙げられる。これら抗菌剤のなかでも特に、銀イオンをゼオライトに担持させてなる抗菌剤が好ましい。前記無機系抗菌剤の平均粒径は、特に制限されないが、好ましくは0.01～3  $\mu$ mであるのがよい。なお、前記無機系抗菌剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。

## 【0008】

本発明の抗菌性ポリエステル樹脂組成物中に占める前記無機系抗菌剤の含有量は、特に制限されないが、本発明の組成物がマスターバッチである場合には、前記無機系抗菌剤の含有量は組成物（マスターバッチ）中10～60重量%であることが好ましい。すなわち、本発明の抗菌性ポリエステル樹脂組成物の好ましい形態は、前記無機系抗菌剤を10～60重量%含有するマスターバッチである形態である。本発明においては、無機系抗菌剤の分散性が良好であるので、無機系抗菌剤を前記範囲のように高濃度で分散、含有させることができるのである。なお、本発明の組成物が樹脂材料である場合の無機系抗菌剤の含有量については、その用途等に応じて適宜設定すればよい。

## 【0009】

本発明においてビヒクルとする前記低分子量熱可塑性ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分とグリコール成分が縮合されたエステル単位、あるいはジカルボン酸成分やグリコール成分とヒドロキシカルボン酸成分とが縮合されたエステル単位など、エステル結合を有するポリマーである。具体的には、前記ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸；等が挙げられ、前記グリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられ、前記ヒドロキシカルボン酸成分としては、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸等が挙げられる。ビヒクルとする前記低分子量熱可塑性ポリエステル樹脂は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。

## 【0010】

本発明においてビヒクルとする前記低分子量熱可塑性ポリエステル樹脂の数平均分子量は、1800～3000であることが重要である。このように数平均分子量が前記特定範囲であることにより、分散性が良好で加工性に優れた樹脂組成



物となる。数平均分子量が1 8 0 0 未満であると、ベース樹脂である熱可塑性ポリエステル樹脂との相溶性が低下し、拡散性が悪く、高濃度化が困難となる場合があり、一方、3 0 0 0 を超えると、分散性や加工性が低下する。

前記低分子量熱可塑性ポリエステル樹脂は、その軟化点が4 0 ～ 7 0 ℃の範囲内にあることが好ましい。軟化点が4 0 ℃未満であると、常温でも熔融状態となる場合もあり、ハンドリング性を含めた加工時の作業性が良くないために好ましくない。一方、ビヒクルである前記低分子量熱可塑性ポリエステル樹脂は抗菌剤をベース樹脂に吸着させるためのバインダーとして作用させるものであるので、ベース樹脂よりも軟化点が高いと好ましくない。したがって、ベース樹脂として軟化点が7 0 ℃を超えるものを使用し、前記低分子量熱可塑性ポリエステル樹脂の軟化点は7 0 ℃以下とするのがよい。

#### 【 0 0 1 1 】

本発明において、前記ビヒクルは、前記抗菌剤に対して5 ～ 5 0 重量%の割合で含有されていることが重要である。前記ビヒクルの含有割合が5 重量%未満であると、粒子状の抗菌剤に対する濡れが悪く分散性が低下し、一方、5 0 重量%を超えると、マスターバッチにおける抗菌剤の含有量が低下し、所望の機能を発揮させるのに多量のマスターバッチを要することとなる。

本発明において、ベース樹脂である熱可塑性ポリエステル樹脂は、特に制限されるものではなく、ビヒクルとして先に例示した熱可塑性ポリエステル樹脂（但し、ビヒクルとして用いる場合と異なり、数平均分子量の制限はない）であって、軟化点がビヒクルとする低分子量熱可塑性ポリエステル樹脂よりも高いもの等が挙げられる。なお、ベース樹脂である熱可塑性ポリエステル樹脂は、結晶性であってもよいし、非晶性であってもよい。前記ベース樹脂はビヒクルとして用いるものと異種のものであってもよいが、好ましくは同種のものであるのがよい。ベース樹脂は1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の抗菌性ポリエステル樹脂組成物がマスターバッチである場合、前記ベース樹脂の配合割合は、マスターバッチに占める前記抗菌剤の含有量が1 0 ～ 6 0 重量%となるように設定することが好ましく、具体的には、ベース樹脂の含有

量はマスターバッチ中 1 0 ～ 8 9 重量%とするのがよい。一方、本発明の抗菌性ポリエステル樹脂組成物が前記マスターバッチをベース樹脂で希釈してなる樹脂材料である場合、前記ベース樹脂の配合割合は、希釈に用いるベース樹脂の量が前記マスターバッチの量に対して 9 9 0 0 重量%以下となるようにすることが好ましく、9 0 0 重量%以下となるようにすることがより好ましい。また、この場合、希釈に用いるベース樹脂の量が前記マスターバッチ中に含まれる抗菌剤の量に対して 9 9 0 0 0 重量%以下となるようにすることが好ましく、9 0 0 0 重量%以下となるようにすることがより好ましい。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の抗菌性ポリエステル樹脂組成物は、さらに必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲内で、各種添加剤を含有するものであってもよい。添加剤とは、樹脂の物性（加工性、柔軟性、弾性、脆性、取り扱い性等）、性能（安定性、耐久性、難燃性、保温性等）および加工性（離型性、混練り性等）等を改質させる目的で用いられるものであり、熔融した樹脂中で溶解し、かつ熱分解を起こさないものであれば特に限定されない。具体的には、例えば、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、難燃化剤、抗菌剤、帯電防止剤、銅害防止剤、金属不活性化剤、粘着付与剤、滑剤、スリップ剤、内部離型剤、防曇剤、付香剤、界面活性剤、湿潤剤、防腐剤、防かび剤、充填剤、補強剤、安定剤、保温剤、発泡剤、防震剤、耐衝撃性向上剤、表面処理剤、分散剤等が挙げられる。これら添加剤は、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明の組成物がマスターバッチである場合、その形状は、特に制限されるものではなく、例えば、粒子状、ペレット状等の形状が挙げられる。

マスターバッチである本発明の抗菌性ポリエステル樹脂組成物は、前記抗菌剤、前記ビヒクル、および必要に応じて前記添加剤とからなる成分にベース樹脂である熱可塑性ポリエステル樹脂を少量配合した混合物を、例えば、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、3 本ロールミル、高速混合機などを用いて混練分散させて予備分散品とし、該予備分散品をマスターバッチ化することにより得ることができる。詳しくは、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、3 本ロールミルを用い

て混練分散させる場合には、まず、ベース樹脂以外の混合物を混練分散させた後、ハンマーミル、フェザーミルなどで粉碎（例えば粒径 4 ～ 2 0 メッシュ程度になるように）して予備分散品を得、該予備分散品にベース樹脂を加えて単軸や二軸の押出機等で混練してマスターバッチ化すればよい。一方、高速混合機を用いて混練分散させる場合には、まず、加温したベース樹脂にビヒクルを加えて攪拌混合し、ビヒクルが溶融したところで残りの成分（抗菌剤および必要に応じて添加剤）を加えて予備分散品を得た後、単軸や二軸の押出機等で混練してマスターバッチ化すればよい。また、前述のような方法で得られたマスターバッチをさらに粉碎しようとする場合には、例えば、ハンマーミル、ピンミルなどの粉碎機を用いればよい。

#### 【 0 0 1 5 】

樹脂材料である本発明の抗菌性ポリエステル樹脂組成物は、前記本発明のマスターバッチをベース樹脂とする熱可塑性ポリエステル樹脂とともに加熱溶解することにより希釈して得ることができる。

本発明の抗菌性ポリエステル樹脂組成物は、例えば、繊維、フィルム、成形品等の用途に有用なものである。

#### 【 0 0 1 6 】

##### 【実施例】

以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

##### 【実施例 1】

粉碎ポリエチレンテレフタレート樹脂（三井化学（株）製「三井 P E T J - 1 2 5」） 7 5 重量部を高速混合機で加温攪拌し、該粉碎ポリエチレンテレフタレート樹脂の温度が 1 4 0 ℃に達した時点で、ビヒクルとして低分子量ポリエステル樹脂（数平均分子量 2 0 0 0、軟化点 5 3 ℃） 5 重量部を添加して同温度でさらに攪拌し、混合物を得た。次いで、得られた混合物の中に銀－ゼオライト系抗菌剤（平均粒径 1 . 3  $\mu$  m） 2 0 重量部を添加、混合し、該混合物を二軸押出機にて混練し、ペレット化して、本発明の樹脂組成物（マスターバッチ）を得た。

。

## 【0017】

得られた樹脂組成物について、下記の評価を行った。その結果、濾過圧は  $1 \text{ kg} / \text{cm}^2$  で分散性は良好であり、極限粘度は  $0.53$  であった。また、紡糸の際にフィルターの目詰まりや糸切れが生じることはなく、加工性も良好であった。

＜分散性（濾過圧）＞ 得られた樹脂組成物（マスターバッチ）を希釈することなく、メルトスピニングテスターにて、通過温度  $300^\circ\text{C}$ 、通過面積  $1 \text{ cm}^2$ 、 $20 \mu\text{m}$  メッシュフィルター、吐出  $10 \text{ g} / \text{分}$  の条件で  $100$  分間通過させ、 $100$  分後の圧力上昇値 ( $\Delta P_{100}$ ) を測定し、得られた値を濾過圧とした。該濾過圧が低いほど分散性が良好であると言え、具体的には濾過圧は  $10 \text{ kg} / \text{cm}^2$  以下が許容範囲となる。

## 【0018】

＜極限粘度＞ 得られた樹脂組成物（マスターバッチ）を  $\alpha$ -クロロフェノールに  $5 \text{ g} / \text{L}$  の濃度で溶解させ、 $25^\circ\text{C}$  の恒温水槽中でオストワルド粘度計にて測定した。

＜加工性（紡糸性）＞ 得られた樹脂組成物（マスターバッチ） $10$  重量部とポリエチレンテレフタレート樹脂  $90$  重量部とを混合した混合物を用いて、メルトスピニングテスターにて、通過温度  $300^\circ\text{C}$ 、 $100 \mu\text{m}$  メッシュフィルター、紡糸用ノズル（直径  $0.5 \text{ mm} \times 28$  穴）、吐出  $10 \text{ g} / \text{分}$  の条件で紡糸を行い、フィルターの目詰まりや糸切れの有無を確認した。

## 【0019】

## 〔比較例 1〕

粉碎ポリエチレンテレフタレート樹脂（三井化学（株）製「三井 PET J-125」） $80$  重量部を高速混合機で加温攪拌し、次いで、ビヒクルを添加することなく、銀-ゼオライト系抗菌剤（平均粒径  $1.3 \mu\text{m}$ ） $20$  重量部を添加、混合し、該混合物を二軸押出機にて混練し、ペレット化して、比較用の樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、濾過圧は  $30 \text{ kg} / \text{cm}^2$  で分散性が悪いものであり、極限粘度は  $0.51$  であっ

た。また、紡糸の際にフィルターの目詰まりが多発し、加工性は不良であった。

### 【0 0 2 0】

#### [比較例 2]

ビヒクルとして低分子量ポリエステル樹脂の代わりにステアリン酸マグネシウムを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして比較用の樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果、濾過圧は  $15 \text{ kg/cm}^2$  であり、分散性は比較例 1 に比べると若干改善されているものの未だ不充分であった。また、極限粘度は 0.38 であり、実施例 1 と比較して著しい粘度低下が認められた。また、紡糸の際に糸切れが多発し、加工性は不良であった。

### 【0 0 2 1】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、分散性が良好で優れた加工性を保持しうる抗菌性ポリエステル樹脂組成物をマスターバッチもしくは樹脂材料として提供することができる。さらに、本発明の抗菌性ポリエステル樹脂組成物は、分散性が良好であることから、抗菌剤が高濃度で含有、分散されたマスターバッチとすることが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分散性が良好で優れた加工性を保持しうる抗菌性ポリエステル樹脂組成物をマスターバッチもしくは樹脂材料として提供する。

【解決手段】 抗菌性ポリエステル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂に無機系抗菌剤を分散させてなる抗菌性ポリエステル樹脂組成物であって、前記抗菌剤を分散させるビヒクルとして、数平均分子量 1 8 0 0 ～ 3 0 0 0 の低分子量熱可塑性ポリエステル樹脂を前記抗菌剤に対して 5 ～ 5 0 重量%含有する、ことを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 1 0 0 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 1 2 2 9 4 4 0 ]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 7 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区東天満 2 丁目 6 番 2 号

氏 名

住化カラー株式会社